

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18. 6. 2004

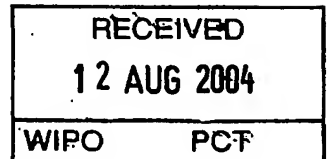
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 6 月 2 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 7 8 4 6 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 7 8 4 6 1]

出 願 人
Applicant(s): T D K 株式会社

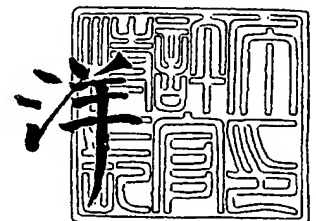


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P05378

【提出日】 平成15年 6月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 51/00
H01L 29/78

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

【氏名】 小林 信夫

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100092657

【弁理士】

【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100108213

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 豊隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100124279

【弁理士】

【氏名又は名称】 深澤 拓司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電界効果トランジスタ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体の一侧に形成されたゲート電極と、
前記基体の前記一侧に形成されたソース電極と、
前記基体の前記一侧に形成されたドレイン電極と、
前記ゲート電極と前記ソース電極及び前記ドレイン電極との間に形成された絶縁層と、
前記ソース電極及び前記ドレイン電極の周囲に形成された半導体層と、
前記半導体層に接するように設けられており、且つ、電子受容性物質を含んで成る機能層と、
を備える電界効果トランジスタ。

【請求項 2】 前記電子受容性物質は、半波還元電位が -0.46V 以上のものである、
請求項 1 記載の電界効果トランジスタ。

【請求項 3】 前記電子受容性物質は、エチレン分子に、又は炭素数が $3 \sim 15$ である π 共役構造に $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、及び $=\text{O}$ のうち少なくともいずれか一つの基が結合して成る π 共役分子である、
請求項 1 又は 2 に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項 4】 前記 π 共役構造は、炭素数が $3 \sim 15$ であり且つヘテロ原子として S 原子を含む複素環が形成されたものである、
請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項 5】 前記機能層は、厚さが $0.5 \sim 500\text{nm}$ のものである、
請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項 6】 前記機能層は、下記式 (1) ;
$$d_2 \times 0.001 \leq d_1 \leq d_2 \times 1 \quad \dots (1)、$$

d_1 : 当該機能層の厚さ、

d_2 : 前記絶縁層の厚さ、

で表される関係を満たすものである、

請求項 1～5 のいずれか一項に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項 7】 前記機能層は、前記電子受容性物質の含有濃度が 0.01～10 質量%のものである、

請求項 1～6 のいずれか一項に記載の電界効果トランジスタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電界効果トランジスタ (FET; field-effect transistor)、特に、有機物質を含有して成る半導体層を備える FET に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、有機半導体を利用した薄膜有機 FET は、半導体層が印刷法、スプレー法、インクジェット法等の簡便なプロセスで形成され得るので、無機半導体を用いた FET に比して格段に安価である。また、大面積で且つ軽薄な集積回路を平易に形成できる可能性があり、液晶ディスプレイ、有機 EL ディスプレイ、IC カード等への応用が期待されている。

【0003】

近年、有機半導体のキャリア移動度が向上し、アモルファスシリコンに匹敵する程度の移動度を発現し得るものが見出されており、いる。そのような高い移動度を有する有機半導体を用いた FET の実用化研究が盛んに進められている。具体的には、高移動度を発現する有機材料としては、ペンタセン、ポリアルキルチオフェン等が得られるようになっており、有機 FET の開発に大きな進展が認められる。

【0004】

ただし、これらの材料をもってしても、アモルファスシリコン並みの移動度が得られるのは、分子性の物質で且つ単結晶にしたときのみである。しかし、半導体層全体を単結晶で構成する場合、大面積で安価な集積回路を作製することは極めて困難である。一方、多結晶及び非晶質である高分子の有機半導体は、例えば結晶粒界での電子の散乱による損失のため、単結晶の場合に比して移動度が桁違

いに小さく、実用化に十分に耐え得るものではない。

【0005】

このような不都合を解消すべく、FET構造におけるゲート絶縁膜の材料としてシアノエチルプルランを用いることにより、有機半導体層であるセクシチオフエン蒸着膜の移動度を向上させる提案がなされている（特許文献1参照）。

【0006】

【特許文献1】

特許第2984370号公報（特表平5-508745号公報、国際公開WO92/01313号パンフレット）

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、シアノエチルプルランは、それ自体吸湿性が高く、それを用いたFETは吸湿によってトランジスタ特性が変化してしまうという不都合がある。また、薄膜トランジスタの製造時によく用いられる有機溶剤への溶解性も高いため、シアノエチルプルラン膜を絶縁層として成膜した後には、かかる有機溶剤を用いたフォトリソグラフィ工程や洗浄工程を実施できないことになる。この場合、FETを高集積化させることが現実的に不可能となる。

【0008】

さらに、本発明者がシアノエチルプルラン膜を絶縁層として用いたFETについて詳細に検討したところ、ヒステリシスが過度に大きく、さらに絶縁耐力も実用上不十分であることが確認された。これらのことから、シアノエチルプルランをそのまま用いた従来のFETは実用に適さないものと認められる。

【0009】

そこで、本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、半導体層を単結晶化せずとも十分に高い移動度を発現できると共に、実用上十分な特性を有する大面積で安価な集積回路を実現することができるFETを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明者らは半導体層に接するゲート絶縁膜の物性に着目し鋭意研究を進めた。まず、前述した特許文献1によれば、シアノエチルプルランの誘電率が高いことに注目し、その誘電率の高さが半導体層での界面近傍の移動度を向上させるものと推定している。そこで、高誘電率材料としてよく知られているチタン酸バリウム（ゾルゲル法により成膜した場合、 $\epsilon = 16$ ）をゲート絶縁膜に用いたところ、FET構造で測定した移動度は、ゲート絶縁膜が SiO_2 （ $\epsilon = 3.9$ ）から成る一般的な構造のFETと比較して20%程度増大するにすぎないことが判明した。シアノエチルプルラン（ $\epsilon = 19$ ）をゲート絶縁膜に用いた場合の移動度が、 SiO_2 ゲート絶縁膜に比べて100~1000倍程度上昇することから、ゲート絶縁膜の誘電率の高低が移動度の大小を支配する要因ではないと考えられる。

【0011】

また、キャリアの移動は電気的な作用であることから、分子又はその一部が極性を有する物質がFETの移動度に影響を与え得ると想起し、各種の極性基を有するポリマー膜を絶縁層と半導体層との間に形成せしめた。その結果、必ずしも全てのポリマー膜が移動度の向上を引き起こすわけではないことが確認された。これより、極性を有する物質が電気双極子として機能することのみが移動度の大小を決定する主要因である可能性も低いものと認められる。しかしながら、試行したポリマーのうち一部のものは、FETの移動度を有意に向上させ得ることが確認された。そして、本発明者らはその知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明によるFETは、基体の一侧に形成されたゲート電極と、基体の一侧に形成されたソース電極と、基体の一侧に形成されたドレイン電極と、ゲート電極とソース電極及びドレイン電極との間に形成された絶縁層と、ソース電極及びドレイン電極の周囲に形成された半導体層と、その半導体層に接するように設けられており、且つ、電子受容性物質を含んで成る機能層とを備えることを特徴とする。

【0013】

ここで、本発明における「電子受容性物質」とは、電子供与性分子と電子受容性分子との間の電子移動構造を想定し、この構造と電荷移動を引き起こさない構造との配置間相互作用において電子を受け取り得る分子、基、又はイオンを主成分とする物質であり、電子対受容体であるルイス酸を含むものである。

【0014】

上述したように、多結晶性の有機半導体層を有するFETの移動度が極端に低下してしまうのは、結晶粒界において電子の散乱が起り易く、それにより損失が生じることが一因と考えられる。これに対し、本発明による上記構成のFETでは、半導体層が多結晶から成る場合であっても、その半導体層に接するように設けられた機能層に含まれる電子受容性物質（エレクトロンアクセプター）が、半導体層の結晶粒界近傍の電子をいわば抜き取ることにより、粒界でのキャリアの散乱の発生自体が低減されるものと推定される。ただし、作用はこれに限定されない。

【0015】

なお、機能層は電気絶縁性を有することが望ましく、この場合、機能層が絶縁層を兼ねてもよい。ただし、上述したように、機能層は半導体層との界面において電子受容性物質と半導体層の結晶粒との相互作用によりその機能を十分に果たすものと考えられるため、極薄膜の状態で設けられていればよく、その場合には耐圧性を高め且つ漏れ電流を防止する観点から、別途絶縁層を設けることが望ましい。また、基体がゲート電極を兼ねるものであってもよい。

【0016】

また、電子受容性物質は、半波還元電位が好ましくは -0.46V 以上、より好ましくは $-0.46\sim -0.15\text{V}$ のものであると好適である。ここで、「半波還元電位」とは、電子親和力を測定・評価するための電気化学的な指標の一つであり、本発明においては、アセトニトリル中に測定用の試料を混合し、銀-塩化銀電極を参照電極として測定した半波還元電位を示す。

【0017】

この半波還元電位が -0.46V 未満であると、同じゲート電圧をFETに印加したときに、十分なドレイン電流を得難くなる傾向にある。また、この半波還

元電位が0.15Vを超えると、ゲート電圧が0Vのときのドレイン電流が増加し易くなる傾向にあり、トランジスタの高いON/OFF比が要求されるときにそれを満たすのが困難となる場合がある。

【0018】

より具体的には、電子受容性物質は、エチレン分子に、又は炭素数が3～15（の整数）である π 共役構造に-CN、-NO₂、-F、-Cl、-Br、-I、及び=Oのうち少なくともいずれか一つの基が結合して成る π 共役分子であることが望ましい。

【0019】

こうすれば、-CN、-NO₂、-F、-Cl、-Br、-I、及び=Oの電子吸引力により、半導体層を構成する結晶の界面から電子を十分に引き抜くように作用する電子受容性物質が実現される。また、 π 共役構造の炭素数が15を超えると、HOMOとLUMOのエネルギー差が過度に小さくなる傾向にあり、そうすると不要なキャリアが発生してしまうといった不都合がある。

【0020】

更に好ましくは、 π 共役構造は、炭素数が3～15（の整数）であり且つヘテロ原子としてS原子を含む複素環（ヘテロ環）が形成されたものである。このような複素環構造としては、例えばチオフェン等のヘテロ原子としてS原子のみを含むものではなく、チアゾール等のように他のヘテロ原子を含むものでもよく、更にこれらの複素環が同素環と縮合したものや複素環同士が縮合した構造を含む。

【0021】

このようにS原子を含む複素環が形成された π 共役構造を有する電子受容性物質が機能層に含まれると、HOMOのエネルギー位置を調整できる利点がある。

【0022】

またさらに、機能層は、厚さが0.5～500nmのものであると好適であり、厚さが0.5～100nmのものであると一層好適である。この厚さが上記上限値未満であると、移動度の向上が認められないといった不都合がある。一方、この厚さが上記上限値を超えると、機能層と絶縁層との静電容量が過小となり、

チャンネル層形成のためにより高いゲート電圧が必要となってしまう。

【0023】

或いは、機能層と絶縁層との相対的な関係で明示すれば、機能層は、下記式（1）；

$$d2 \times 0.001 \leq d1 \leq d2 \times 1 \quad \dots (1),$$

で表される関係を満たすものであっても好ましい。式中、 $d1$ は機能層の厚さを示し、 $d2$ は絶縁層の厚さを示す。

【0024】

なお、先述したように機能層は絶縁層を兼ねてもよいが、その場合には、上記式（1）で表される関係に制限されるものではない。

【0025】

さらにまた、機能層は、電子受容性物質の含有濃度が0.01～10質量%のものであると好適である。この濃度が0.01質量%未満であると、FETの移動度を有意に向上させることが困難となる傾向にある。これに対し、その濃度が10質量%を超えると、電子受容性物質の種類によっては電子吸引力が過度に高まってしまい、半導体層中に有意量のホールが生起され、その結果、漏れ電流が増大するおそれがある。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して詳細に説明する。なお、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、上下左右等の位置関係は、図面の位置関係に基づくものとする。

【0027】

図1は、本発明によるFETの構成の要部を示す模式断面図である。有機FET1は、基板2（基体）上に絶縁体から成るゲート絶縁膜41（絶縁層）及び機能層43がこの順に形成され、更にその上に一定の間隔をおいて配置されたソース電極6及びドレイン電極8を有しており、且つ、これらの電極6、8の上方及び間に有機半導体層10（半導体層）が形成されたものである。また、機能層43は絶縁性を有しており、その意味において、ゲート絶縁膜41及び機能層43

から複合絶縁層 4 が構成されている。

【0028】

なお、有機半導体層 10 の配置は図示に限定されず、例えば、機能層 43 上に有機半導体層 10 が形成されており、且つ、その有機半導体層 10 上に一定間隔でソース電極 6 及びドレイン電極 8 が形成された構造の有機 FET 等も本発明の FET に含まれる。

【0029】

図 1 における基板 2 は、例えばポリシリコン、ドーフト Si 等の導電性部材から成り、基板とゲート電極とを兼ねるものである。ただし、ガラス材、セラミックス材、プラスチック材等の絶縁性基板を用いてもよく、この場合には、ソース電極 6、ドレイン電極 8、及び有機半導体層 10 との絶縁が担保されるようにゲート電極を別途設ければよい。また、有機半導体層 10 の材質は、チャネル構造が実現されるような半導体特性を有する有機物であれば特に制限されず、例えば、ペンタセン、テトラセンといった直列配置された 4 つ又は 5 つ以上のオルト縮合ベンゼン環から成る多環体（アセン）、ポリアルキルチオフェン、チオフェンオリゴマー等を利用できる。

【0030】

また、ゲート絶縁膜 41 は、適宜の誘電率を発現する各種材料から構成され、具体的な材料としては、例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 TiO_2 等の無機誘電体、ポリイミド、マイラー、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート等の有機高分子、等が挙げられる。

【0031】

機能層 43 は、マトリクス材（母体材料）となるポリマー中に電子受容性物質が溶解、分散、又は混合された状態で固化されたものである。マトリクス材用のポリマーとしては、後述するような電子受容性物質との相溶性、分散性、又は混合性に優れ、さらには必要に応じて溶剤への溶解性及びその溶液の塗布性に優れるものであれば特に制限されず、例えば、アクリル系樹脂等が挙げられる。

【0032】

アクリル系樹脂としては、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーの重合体が

好ましく、より具体的には、ポリメチル（メタ）アクリレート（PMMA）、ポリエチル（メタ）アクリレート、ポリn-プロピル（メタ）アクリレート、ポリn-ブチル（メタ）アクリレート、ポリイソブチル（メタ）アクリレート、ポリターシャリーブチル（メタ）アクリレート等のポリアルキル（メタ）アクリレートや、多官能（メタ）アクリレートのポリマー、変性（メタ）アクリレートのポリマー等が挙げられる。

【0033】

また、アクリル系以外の別の樹脂としては、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーとこれ以外のモノマーとの共重合体を例示できる。具体的には、アクリルアミド類のポリマー、芳香族ビニル化合物のポリマー等が挙げられる。さらに、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、各種のポリ炭酸エステル（ポリカーボネイト）類、ポリウレタン類、エポキシ樹脂等を例示できる。

【0034】

電子受容性物質も特に制限されるものではなく、半波還元電位が好ましくは -0.46V 以上、より好ましくは $-0.46\sim -0.15\text{V}$ のものが好適である。具体的には、エチレン分子に、又は炭素数が $3\sim 15$ （の整数）である π 共役構造（一部に複素環構造を含んでいてもよい）に $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、及び $=\text{O}$ のうち少なくともいずれか一つの基が結合して成る π 共役分子である電子受容性物質であることが望ましい。

【0035】

このような電子受容性物質の具体例としては、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、テトラフロロテトラシアノキノジメタン、テトラシアノナフトキノジメタン、テトラシアノアントラキノジメタン、2, 5-ジメチル-7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン、11, 11, 12, 12-テトラシアノナフト-2, 6-キノジメタン、ジシアノキノジイミン、トリニトロベンゼン、トリニトロフルオレノン、o-プロマニル、p-プロマニル、o-クロラニル、p-クロラニル、p-ベンゾキノン、トリクロロ-p-ベンゾキノン、ジクロロベンゾキノン、モノクロロ-p-ベンゾキノン、フェナントレンキノン、ナ

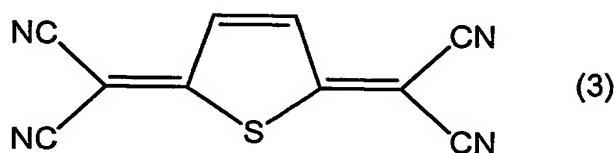
フトキノン、p-ベンゾキノン等が挙げられる。

【0036】

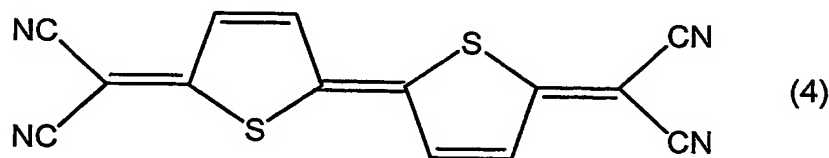
より好ましくは、電子受容性物質として、炭素数が3～15の整数であり且つヘテロ原子としてS原子を含む複素環（ヘテロ環）が形成されたものを用いると有用である。かかる具体例としては、下記式（3）で表されるTCN-T1、下記式（4）で表されるTCN-T2、下記式（5）で表されるTCN-T3等を用いることが好ましい。

【0037】

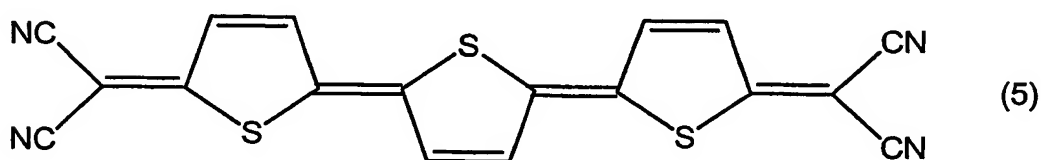
【化1】



【化2】



【化3】



【0038】

また、機能層43における電子受容性物質の含有濃度は、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.1～3質量%とされる。さらに、機能層43の厚さd1（図1参照）は特に制限がないものの、10～3000nmのものであると好適であり、厚さが100～1000nmのものであると一層好適である。

【0039】

或いは、機能層 43 の厚さ d_1 は、ゲート絶縁膜 41 の厚さ d_2 との関係で適宜設計されてもよく、例えば、下記式 (1) ;

$$d_2 \times 0.001 \leq d_1 \leq d_2 \times 1 \quad \dots (1)、$$

で表される関係を満たすように設けられていると好ましく、下記式 (2) ;

$$d_2 \times 0.001 \leq d_1 \leq d_2 \times 0.1 \quad \dots (2)、$$

で表される関係を満たすように設けられているとより好ましい。

【0040】

このように構成された有機 FET 1 を製造する手順の一例について説明する。まず、基板 2 として n 型シリコン基板 (例えばバルク抵抗率: $10 \Omega \text{cm}$ 程度) を用意し、この基板 2 に適宜の熱酸化を施し、例えば 2000Å 程度の厚さの熱酸化膜 (SiO_2 膜) から成るゲート絶縁膜 41 を形成させる。

【0041】

次に、上述したマトリクス材用のポリマー及び電子受容性物質を適宜の有機溶剤に溶解せしめて成る溶液を調製する。有機溶剤としては、それらのポリマー及び電子受容性物質との相溶性又は分散性に優れるものであれば特に限定されず、例えばアルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、芳香族化合物、石油エーテル等や、場合によってはポリマーと同種のモノマー、例えば (メタ) アクリル酸エステル類、芳香族ビニル化合物等を用いることが可能である。

【0042】

次いで、この溶液を、スピンコート、ロールコート、ダイコート、バーコート、ディップコート等の塗布法により基板 2 のゲート絶縁膜 41 上に塗布する。その後、減圧乾燥により塗膜中の溶剤を揮散させて除去し、機能層 43 を形成させる。さらに、Au 等の金属蒸着等によりソース電極 6 及びドレイン電極 8 を形成させる。その後、上述した有機半導体層 10 の材料を蒸着法等により両電極 6, 8 の周囲に例えば厚さが 500Å 程度となるように被着せしめて有機半導体層 10 を形成させ、有機 FET 1 を得る。ここで、チャネル長は例えば $20 \mu\text{m}$ 程度とされ、チャネル幅は例えば 5mm 程度とされる。

【0043】

なお、機能層 43 上に有機半導体層 10 が設けられ且つその上にソース電極 6 及びドレイン電極 8 が形成された前述したような構成の有機 FET 1 を作製するには、溶液塗布及び乾燥によって機能層 43 を形成させた後、有機半導体層 10 を蒸着せしめ、その上に金属蒸着によって両電極 6, 8 を形成させればよい。

【0044】

このように構成された有機 FET 1 によれば、有機半導体層 10 が多結晶から成る場合であっても、それに被着されるように設けられた機能層 43 に含まれる電子受容性物質が、有機半導体層 10 の結晶粒界近傍の電子をいわば引き抜き或いは抜き取るように、有機半導体層 10 と相互作用し得る。

【0045】

ここで、図 2 は、有機 FET 1 における有機半導体層 10 と機能層 43 との界面近傍の状態を模式的に示す断面図である。有機半導体層 10 は、例えば蒸着等によって結晶成長する際に図 2 に模式的に示す如く、一定の領域を占有する結晶粒 C が併設されるように多結晶化が生じる傾向にある。そして、先述したように、従来は結晶粒界 B でキャリアであるホールの散乱が生じ易かったのに対し、有機 FET 1 では、機能層 43 に含まれる電子受容物質が結晶粒界 B 近傍の電子を引き込み、もって機能層 43 がそれら電子を収容するように機能すると推定される。ただし、作用はこれらに限定されない。

【0046】

よって、結晶粒界 B での電子の散乱を抑止でき、これにより、ゲート電圧が印加されて有機 FET 1 が ON となった状態での漏れ電流が格段に低減される。すなわち、電子受容物質を含む機能層 43 の存在により、有機 FET 1 の移動度が格別に向上される。また、このように有機半導体層 10 が多結晶化されていても構わないので、有機半導体層 10 用の材料を極度に精製するといった手間とコストを省くことができる。

【0047】

さらに、上述したようなマトリクスポリマーに電子受容性物質が含まれた機能層 43 は、それ自体の吸湿性を低く抑えることができるので、有機 FET 1 の応答特性の変化を十分に防止できる。また、シアノエチルプルラン膜を絶縁層に用

いる従来と異なり、機能層 43 を薄膜トランジスタの製造時によく用いられる有機溶剤への溶解性が低いものとするのが可能である、そのような有機溶剤を用いたフォトリソグラフィ工程や洗浄工程を適用できる。さらに、有機 FET 1 は、ヒステリシスを小さく抑え、ゲート絶縁膜 41 との組み合わせにより、或いは機能層 43 を単独で用いた場合にも絶縁耐力をより向上できる利点がある。

【0048】

また、機能層 43 に含まれる電子受容性物質として半波還元電位が -0.46 V 以上のものを用いれば、同じゲート電圧を FET に印加したときに、十分なドレイン電流を得易くなる傾向にある。また、この半波還元電位が 0.15 V 以下のものを用いると、ゲート電圧が 0 V の状態におけるドレイン電流の増加を抑止できる。よって、トランジスタの高い ON/OFF 比が要求される際にも十分にその要求を満足し得る。

【0049】

さらに、電子受容性物質として、エチレン分子に、又は炭素数が $3 \sim 15$ (の整数) である π 共役構造に $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、及び $=\text{O}$ のうち少なくともいずれか一つの基が結合して成る π 共役分子を用いると、機能層 43 に対して上記作用を奏する電子受容性を確実に付与し易くなる。この場合、 π 共役構造の炭素数が 15 以下とされるので、キャリアの発生を抑制できる利点がある。

【0050】

より好ましくは、 π 共役構造として炭素数が $3 \sim 15$ の整数であり且つヘテロ原子として S 原子を含む複素環 (ヘテロ環) が形成されたものを用いれば、HOMO 準位を調整し易くなる。

【0051】

また、機能層 43 の厚さを上述した下限値以上とした場合には、機能層を均一に形成できる点で有利である。さらに、機能層 43 の厚さを上述した上限値以下とすれば、ゲート絶縁膜の静電容量を十分に大きくできるといった利点がある。

【0052】

さらに、機能層 43 を式 (1) で表される関係を満たすような厚さに構成した

場合、式(1)における下限値以上とするので、機能層の効果が有効に発現できるといった点で有利である。一方、式(1)における上限値以下とすれば、耐電圧を高くできるので有用である。

【0053】

またさらに、機能層43中の電子受容性物質の含有濃度を0.01質量%以上とすれば、前述した有機FET1の移動度を十分に向上させる程度の効果を機能層43に付与し易くなる。他方、この含有濃度が10質量%以下とされれば、電子受容性物質の種類によっては電子吸引力が過度に高まってしまうことに起因するホールの生成ひいては漏れ電流の増大を十分に防止できる。

【0054】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0055】

〈実施例1〉

まず、ゲート絶縁膜として約2000Åの熱酸化膜を形成させたゲート電極を兼ねる高ドープのn型シリコン(バルク抵抗率:10Ωcm)基板を準備し、これを25mm×10mmの矩形板状に切り出した。一方、ポリメチルメタクリレート(PMMA)0.30g及び電子受容性物質であるp-プロマニル0.03gを酢酸エチル10gに溶解させて機能層用の塗布溶液を調製した。この塗布溶液を上記のシリコン基板片上にスピコートにより塗布し、真空乾燥により塗膜中の酢酸エチルを揮散・除去して厚さ100nm(1000Å)の機能層を形成させた。

【0056】

次に、その機能層の上に有機半導体層材料であるペンタセンを1Å/秒の成膜速度となるように蒸着せしめ、厚さ約500Åの有機半導体層を形成させた。さらに、その上に厚さ約1000ÅのAu膜を蒸着し、ソース電極及びドレイン電極を形成させて有機FETを得た。なお、チャネル長を20μmとし、チャネル幅を5mmとした。なお、機能層に含まれる電子受容性物質であるp-プロマニ

ルの濃度は10質量%であり、p-ブロマニルの半波還元電位は $-0.1 \sim +0.2$ Vであった。

【0057】

〈実施例2〉

p-ブロマニルの代わりに電子受容性物質であるテトラシアノキノジメタン0.01 gを用いたこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。なお、機能層に含まれるテトラシアノキノジメタンの濃度は3.3質量%であり、テトラシアノキノジメタンの半波還元電位は $+0.22$ Vであった。

【0058】

〈実施例3〉

p-ブロマニルの代わりに電子受容性物質であるテトラシアノナフトキノジメタン0.01 gを用いたこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。なお、機能層に含まれるテトラシアノナフトキノジメタンの濃度は3.3質量%であり、テトラシアノナフトキノジメタンの半波還元電位は $+0.26$ Vであった。

【0059】

〈実施例4〉

p-ブロマニルの代わりに電子受容性物質である2,5-ジメチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン0.01 gを用いたこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。なお、機能層に含まれる2,5-ジメチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンの濃度は3.3質量%であり、2,5-ジメチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンの半波還元電位は $+0.15$ Vであった。

【0060】

〈実施例5〉

p-ブロマニルの代わりに電子受容性物質であるp-クロラニル0.03 gを用いたこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。なお、機能層に含まれるp-クロラニルの濃度は10質量%であり、p-クロラニルの半波還元電位は $+0.05$ Vであった。

【0061】

〈実施例6〉

p-ブロマニルの代わりに電子受容性物質であるp-ベンゾキノン0.03gを用いたこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。なお、機能層に含まれるp-ベンゾキノンの濃度は10質量%であり、p-ベンゾキノンの半波還元電位は-0.46Vであった。

【0062】

〈比較例1〉

p-ブロマニルを用いずに塗布溶液を調製したこと、すなわち電子受容性物質を含まないポリメタクリレートのみから成る層をゲート絶縁膜上に形成させたこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。

【0063】

〈比較例2〉

p-ブロマニルの代わりに電子供与性物質であるp-フェニレンジアミン0.03gを用いて機能層の代わりの層を形成させたこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。なお、当該層に含まれるp-フェニレンジアミンの濃度は10質量%である。

【0064】

〈比較例3〉

機能層を設けなかったこと以外は実施例1と同様にして有機FETを得た。

【0065】

〈特性評価〉

実施例1～6及び比較例1～3で作製した各有機FETについてゲート電圧に対するドレイン電流の変化を測定し、FET構造における移動度を評価した。結果をまとめて表1に示す。

【0066】

【表 1】

有機 F E T	機能層(マトリクス: PMMA)		移動度 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)	半波還元 電位 (V)
	添加物質	電気化学的性質		
実施例 1	p-ブ ロマニル	電子受容性	1.0×10^{-1}	-0.1 ~ +0.2
実施例 2	テトラシアノキノジメタン		—	+0.22
実施例 3	テトラシアノフタキノジメタン		2.0×10^{-2}	+0.26
実施例 4	2,5-ジメチル-7,7,8,8- テトラシアノキノジメタン		—	+0.15
実施例 5	p-クロロニル		1.0×10^{-1}	+0.05
実施例 6	p-ヘキサゾキノ		2.5×10^{-2}	-0.46
比較例 1	添加物質なし	—	6.2×10^{-3}	—
比較例 2	p-フェニレンジアミン	電子供与性	5.1×10^{-6}	—
比較例 3	機能層なし	—	1.0×10^{-2}	—

【0067】

実施例 1 及び 3 と比較例 1 及び 3 との比較より、電子受容性物質を包含する機能層を有する本発明の有機 F E T では、かかる機能層を有しない比較例の有機 F E T に比して移動度が有意に向上されることが確認された。また、実施例 1 及び 3 と比較例 2 との比較より、極性を有する添加物質のなかでも、電子受容性物質の優位性が判明した。

【0068】

なお、実施例 2 及び 4 ではゲート電圧が 0 の状態での有意なドレイン電流が観測されたため、移動度の掲載は割愛した。このようなドレイン電流は、実施例 2 及び 4 で用いた電子受容性物質の電子吸引力が比較的高く、上述した機能層中の濃度では、概念的に言えば、有機半導体層の結晶粒界近傍のみならず、結晶粒の内部からの電子の引き抜きが過剰となり、有機半導体層中に過度のホールが形成され、これにより残留キャリア量が不都合に増加したことが一因と推定される。ただし、作用はこれに限定されない。つまり、換言すれば、この結果は、有機 F

E Tの構造及び電子受容性物質の種類（電子吸引性の大小等）によって、機能層中の電子受容性物質の濃度を制御することの有用性を示唆するものと考えられる。

【0069】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の有機FETによれば、電子受容性物質を含有して成る機能層を備えるので、有機半導体層を単結晶化せずとも十分に高い移動度を発現できると共に、これにより実用上十分な特性を有する大面積で安価な集積回路を実現することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明によるFETの構成の要部を示す模式断面図である。

【図2】

有機FET1における有機半導体層10と機能層43との界面近傍の状態を模式的に示す断面図である。

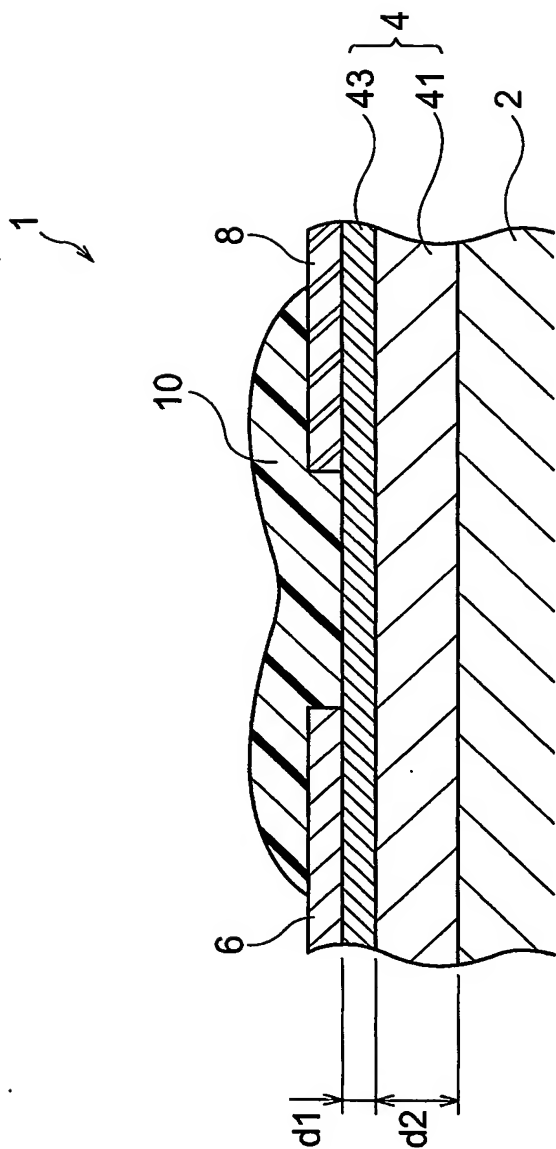
【符号の説明】

1…有機FET（FET）、2…基板（基体、ゲート電極）、4…複合絶縁層、6…ソース電極、8…ドレイン電極、10…有機半導体層（半導体層）、41…ゲート絶縁膜（絶縁層）、43…機能層、B…結晶粒界、C…結晶粒。

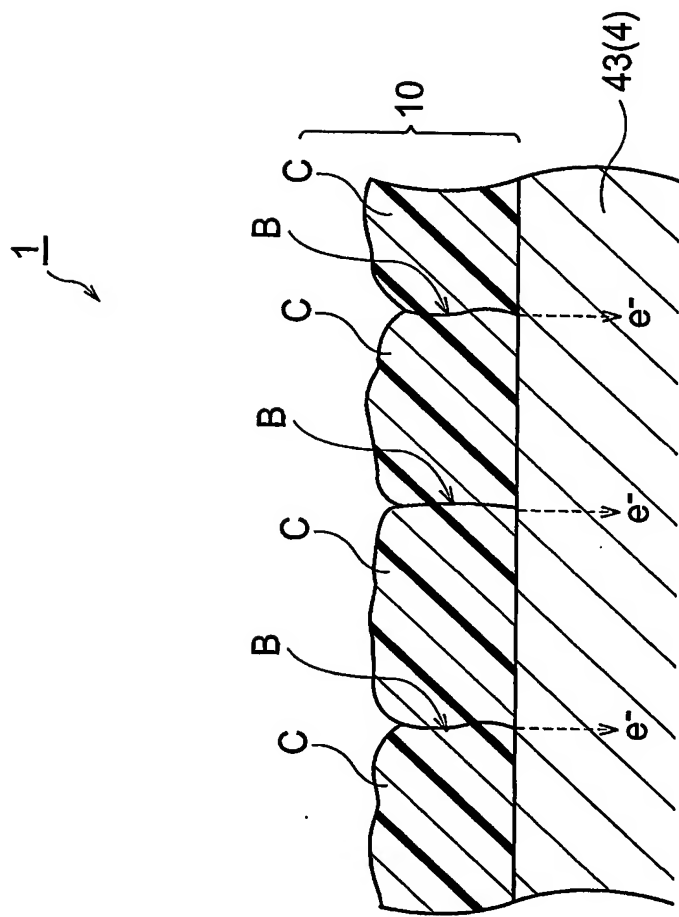
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体層を単結晶化せずとも十分に高い移動度を発現できるFETを提供する。

【解決手段】 有機FET 1は、基板2上にゲート絶縁膜41及び機能層43がこの順に形成され、更にその上に一定の間隔をおいて配置されたソース電極6及びドレイン電極8を有しており、且つ、これらの電極6、8の上方及び間に有機半導体層10が形成されたものである。有機半導体層10に接するように設けられた機能層43は、PMMA等のマトリクスポリマーにp-ブromanilといった電子受容性物質が含有されてなるものである。

【選択図】 図1

特願 2003-178461

出願人履歴情報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名 ティーディーケイ株式会社
2. 変更年月日 2003年 6月27日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名 TDK株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.